Lane Medical Library

Synthesen in der

Diphenylmethan- und Xanthonreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Karl W. Rosenmund

aus Berlin.

Tag der Promotion: 28. Juli 1906.

Referenten:

Professor Dr. **Fischer.**

Professor Dr. **Nernst.**

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke), Lindenstr. 158.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit knüpft an die Versuche zur Synthese von Fluorenabkömmlingen von O. Diels und F. Bunzl an. Sie ist als deren Fortsetzung und Ergänzung zu betrachten, insofern sie nicht nur den dort eingeschlagenen Weg weiter verfolgt, sondern auch die Charakterisierung und Bestimmung einer dort beschriebenen Verbindung durchführt.

Die Arbeit zerfällt in zwei Teile:

I. Nachweis der Konstitution der sauren Alkyläther des 2.2′-Dioxy-5.5′-dibrombenzophenons.

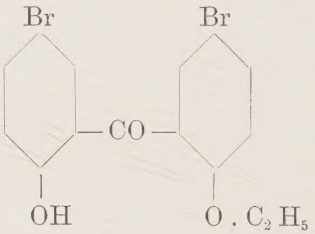
II. Synthesen in der Diphenylmethan- und Xanthonreihe.

Theoretischer Teil.

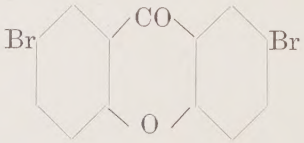
I. Abschnitt.

Bei den Versuchen, welche O. Diels[1]) und F. Bunzl unternommen hatten, ein brauchbares Verfahren zur Darstellung von Fluorenderivaten auszuarbeiten, war eine Verbindung aufgefunden worden, die zunächst als Äthyläther des 2.2′-Dioxy-5.5′-dibrombenzophenons angesprochen wurde und mithin folgende Formel erhielt:

I.



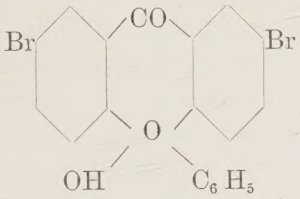
Es zeigte sich indessen, daß dieser Äther schon in mäßiger Wärme durch Alkali leicht in Dibromxanthon



[1]) Berichte 38, 1486.

übergeführt wird, während die normalen Phenoläther bekanntlich durch Alkali nur sehr schwer angegriffen werden. Es erschien daher nicht unmöglich, daß diese Verbindung kein normales Phenol sei, sondern den Xanthonring vielleicht bereits präformiert erhalte. Man konnte sich die Struktur der Verbindung etwa folgendermaßen vorstellen:

II.

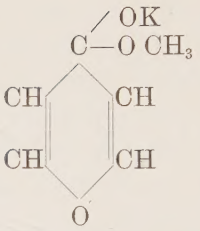


Da die Entscheidung zwischen beiden Formeln (I und II) lohnende Ergebnisse versprach, sei es für die Chemie der Oxoniumverbindungen, sei es für die des Xanthons, so unternahm ich es auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Diels, die Konstitution dieser Substanz festzustellen.

Eine Verbindung von der Formel II würde ein Abkömmling des hypothetischen Trialkyloxoniumhydroxyds darstellen, dessen Theorie hauptsächlich von A. von Baeyer[1]) und V. Villiger begründet worden ist. Sie wäre in Parallele zu setzen mit einem Additionsprodukte von Kaliummethylat und Pyron, welches von Willstädter und Pummerer dargestellt wurde. Nach der ursprünglichen Ansicht der Entdecker hat bei der Entstehung dieser Verbindung allerdings die Anlagerung des Methylats am Carbonyl stattgefunden;

---

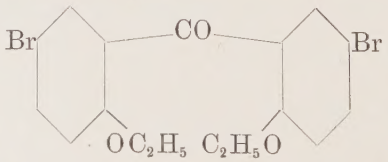
[1]) Berichte 37, 3740.



doch ist besonders nach den Untersuchungen von Colli[1]) und Tickle zweifellos die Annahme berechtigt, daß die Addition sich am Äthersauerstoff vollzogen hat, wobei dann ein System entsteht, das mit der von Diels und Bunzl vermuteten Struktur der fraglichen Verbindung in völliger Übereinstimmung steht. Man wäre darnach berechtigt, die Strukturformel II ernstlich in Erwägung zu ziehen, wenn nicht eine Reihe von Erscheinungen damit völlig unvereinbar wären.

Zunächst läßt die fragliche Verbindung durchaus Xanthoncharakter vermissen, denn mit Ketonreagentien wie Phenylhydrazin oder Hydroxylamin bildet sie typische Derivate. Xanthonkörper lassen sich dagegen mit den genannten Reagentien nicht zur Reaktion bringen.

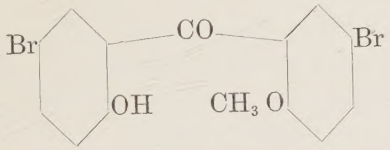
Auch die glatte Umsetzbarkeit der Verbindung mit Essigsäureanhydrid kann als Argument gegen die Strukturformel II angeführt werden, denn der entstehende Acetylkörper besitzt die normalen Eigenschaften eines Phenolesters. Ferner gibt das Kaliumsalz bei der Behandlung mit Jodäthyl das bekannte Diäthoxydibrombenzophenon



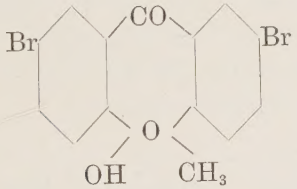
[1]) Journ. chem. Soc. 75, 710, 1899.

Der sicherste Beweis für die normale Formel, nämlich Überführung in 2.2′-Dioxy-5.5′-dibrombenzophenon durch Abspaltung der Äthylgruppe, scheiterte an der Beständigkeit der Verbindung selbst gegen energische Verseifungsmittel. Erst als statt der Äthyl- die entsprechende Methylverbindung untersucht wurde, gelang es, das gewünschte Resultat zu erhalten. Auch für dieses Produkt, das ganz analog wie der Äthyläther dargestellt wurde, müssen nach Eigenschaften und Verhalten zwei Formeln diskutiert werden:

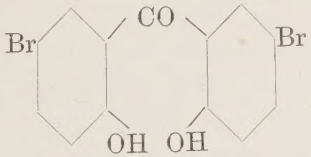
I.



II.



Alkali verwandelt es beim kurzen Erwärmen in Dibromxanthon, Jodmethyl veräthert das freie Hydroxyl, und beim Erhitzen mit Semicarbazid erhält man ein Semicarbazon. Wie schon erwähnt, gelingt es hier, auch die zweite Phenoläthergruppe zu verseifen und so zum Dioxydibrombenzophenon



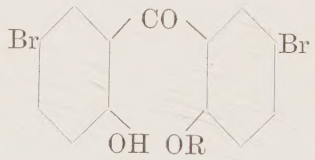
zu gelangen. Dieses läßt sich im Gegensatz zu seinen Monoalkyläthern auf keine Weise in Dibromxanthon

überführen, was um so merkwürdiger erscheint, als das nicht substituierte Dioxybenzophenon leicht diese Umwandlung eingeht.

Um diese Erscheinung zu erklären, kann man vielleicht annehmen, daß in den Fällen, wo Xanthonbildung stattfindet, die in Frage kommenden Substituenten — im vorliegenden Falle Oxy-Äthoxy- resp. Methoxygruppe — durch gegenseitige Anziehung räumlich genähert und in irgend einer Lage fixiert sind und so eine Abspaltung unter Ringschluß ermöglichen.

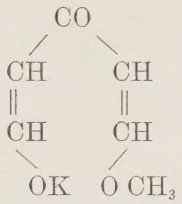
Im andern Falle sind die Phenylkerne nicht durch Anziehung festgelegt und vermögen um die Carbonylgruppe zu rotieren, wodurch die Ringbildung erschwert oder verhindert wird.

Berücksichtigt man alle Tatsachen, so kommt man zum Schlusse, daß die sauren Alkyläther des Dioxydibrombenzophenons höchstwahrscheinlich eine völlig normale Struktur besitzen,



daß aber aus irgend einem Grunde die Xanthonbildung ganz außerordentlich erleichtert ist.

Es erscheint sehr bemerkenswert, daß auch das oben erwähnte von Willstädter und Pummerer dargestellte Additionsprodukt von Pyron- und Kaliummethylat — wie die Entdecker später gefunden haben — eine durchaus normale Struktur besitzt. Es ist nichts anderes als das Kaliumsalz des sauren Methyläthers vom Bisoxymmethylenaceton:



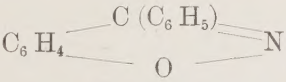
Auch dieses Produkt spaltet außerordentlich leicht Alkohol ab und geht unter Ringschluß in Pyron über.

Die völlig gleiche Kette des Bisoxymethylenacetons ist im Dioxybenzophenon erhalten, so daß die Leichtigkeit der Xanthonbildung wohl hierin eine ausreichende Erklärung findet. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Aufspaltung von Pyron äußerst leicht gelingt, während für die Rückbildung von Dioxybenzophenon aus Xanthon nur die energischsten Mittel in Betracht kommen.

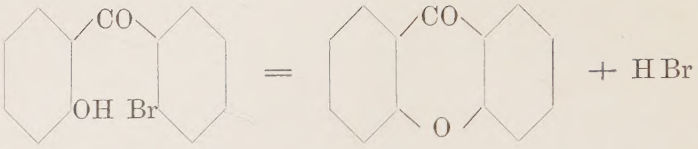
II. Abschnitt.

Die weiteren Versuche, über die nunmehr berichtet werden soll, hatten den Zweck, neue synthetische Methoden zum Aufbau von Xanthon- und Fluorenderivaten aufzufinden.

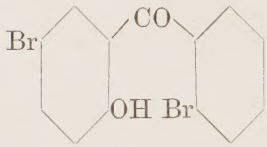
Bekanntlich spaltet das o-Brombenzophenonoxim mit Alkali leicht Bromwasserstoff ab unter Bildung von Phenylindoxazen.



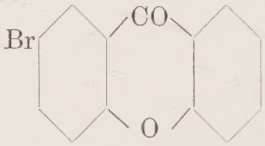
Es erschien daher möglich, nach einer ähnlichen Methode das 2-Brom-2-oxybenzophenon in Xanthon überzuführen.



Ein Derivat des Benzophenons, das die gewünschten Substituenten in o-Stellung enthielt, mußte bei der Kondensation von o-Brombenzoylchlorid mit p-Bromanisol entstehen, da ich schon oben zeigen konnte, daß letzteres durch Formaldehyd in 2.2′-Dimethoxy-5.5′-dibromdiphenylmethan übergeführt wird. Der Versuch zeigte, daß bei der Kondensation mit Aluminiumchlorid die Methoxylgruppe gleichzeitig verseift wurde, so daß die gewünschte Verbindung, das 2-Brom-2′-oxy-5′-brombenzophenon



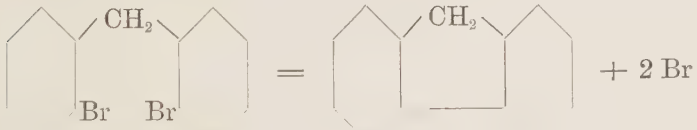
direkt erhalten wurde. Sie spaltet beim Erwärmen mit Alkali Bromwasserstoff ab und gibt 5-Bromxanthon.



Dieser Übergang ist analog der im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Xanthonbildung und infolge der Leichtigkeit, mit der diese eintritt, zur Darstellung von Xanthonabkömmlingen recht geeignet. Die Reaktion kann in diesem Falle in zwei Phasen verlaufen. Entweder wird das Brom zunächst durch die Oxygruppe ersetzt und dann Wasser unter Ringschluß abgespalten, oder es tritt sofort Bromwasserstoff aus.

Daß letzteres der Fall ist, kann man nachweisen, indem man das Alkali auf den Methyläther der Verbindung wirken läßt. Dann bleibt die Verbindung unverändert, auch wenn man höhere Temperaturen anwendet, als sonst zur Xanthonbildung nötig sind. Somit ist erwiesen, daß der Ersatz des Broms durch Hydroxyl bei den eingehaltenen Temperaturen nicht stattfindet.

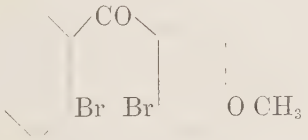
Um vom Diphenylmethan zum Fluoren zu gelangen, schlug ich denselben Weg ein wie vordem O. Diels und F. Bunzl. Ich versuchte, aus Orthodibromdiphenylmethan oder seinen Abkömmlingen durch Elimination des Broms Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen zu bewirken.



Es war mit Recht zu erwarten, daß diese Reaktion glatt und ohne Schwierigkeit verlaufen würde, zumal in den oben beschriebenen Versuchen das orthoständige Bromatom leicht abgespalten wurde.

Die Hauptschwierigkeit lag in der Beschaffung geeigneter dibromsubstituierter Verbindungen.

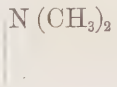
Zwar hatten Diels[1]) und Bunzl aus o-Brombenzoylchlorid und m-Bromanisol das o-Dibrom-p-methoxybenzophenon



[1]) Loc. cit.

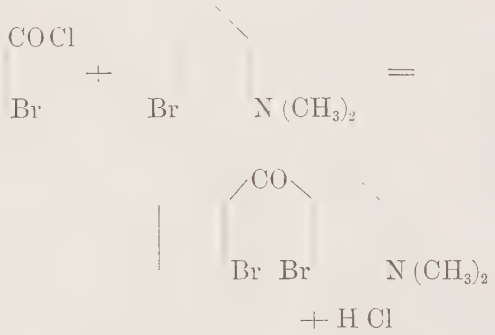
dargestellt, dieses aber in so geringer Menge erhalten, daß seine Untersuchung nicht möglich war.

Ich wählte als Ausgangsmaterial das m-Brom-dimethylanilin.



weil zu erwarten stand, daß dieses infolge der starken Direktionskraft der Dimethylamidogruppe leicht in der p-Stellung zu kondensieren sein würde.

Eine Vereinigung durch Formaldehyd ließ sich nicht durchführen, wohl aber gelang mit o-Brom-benzoylchlorid und Aluminiumchlorid die Darstellung einer Verbindung von der gewünschten Zusammensetzung



Dieses o-Dibrom-p-dimethylamidobenzophenon reagiert sowohl mit Kupferpulver wie mit Kaliumstaub und gibt an diese Metalle das Halogen ab. Doch da mit der Bromabspaltung eine Verharzung der Substanz parallel geht, so gelang es nicht, eine neue Verbindung daraus zu isolieren.

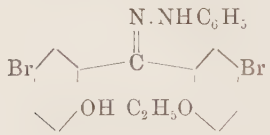
Auch bei der Behandlung mit Natrium in Alkohol, die sich zuweilen für derartige Kondensationen als geeignet erwiesen hat, wurden nur ölige und halb feste Gemenge erhalten, die sich nicht verarbeiten ließen. Es scheint daher, daß ein Übergang von Diphenylmethan zum Fluoren auf diesem Wege nicht möglich ist.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Nachweis der Konstitution der sauren Alkyläther des 2.2′-Dioxy-5.5′-dibrombenzophenons.

Phenylhydrazon.



2 g des erwähnten Äthoxydibrombenzophenons werden mit 50 ccm Alkohol und einer Auflösung von 1 g Phenylhydrazin in 2 ccm 50 proz. Essigsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Dann verjagt man einen Teil des Alkohols und kristallisiert das ausgeschiedene, ziemlich unreine Hydrazon aus Alkohol um, wobei es in langen, gelb gefärbten Nadeln erhalten wird.

Analyse:

I. 0,1404 g Substanz gaben 0,2631 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

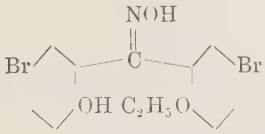
II. 0,1201 g Substanz gaben 0,0918 g AgBr.

III. 0,1277 g Substanz gaben 6,6 ccm N bei 18° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2Br_2$:		Gefunden:	
C	51,44 Proz.	51,25	Proz.
H	3,69 -	3,85	-
N	5,72 -	6,00	-
Br	32,65 -	32,53	-

Die Substanz schmilzt bei 165°. Sie ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigäther und Benzol.

Oxim.



3 g 2 . Oxy - 2′ - äthoxy - 5 . 5′ - dibrombenzophenon werden in der Wärme in absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem freien Hydroxylamin (dargestellt aus 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,32 g Natrium) 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann fügt man nochmals die gleiche Menge Hydroxylamin hinzu und kocht weitere 48 Stunden. Nach dieser Zeit ist die anfangs gelbe Lösung fast farblos geworden. Man engt sie auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens ein und erhält so das Oxim in schwach gefärbten glänzenden Schüppchen. Zur Analyse wurde es wiederholt aus Chloroform kristallisiert, woraus es sich in rhombischen Tafeln abscheidet, und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

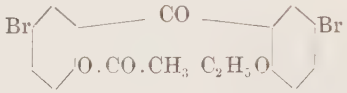
I. 0,1193 g Substanz gaben 0,1898 g CO_2 und 0,0378 g H_2O.

II. 0,1438 g Substanz gaben 4,1 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3Br_2N$:	Gefunden:
C 43,39 Proz.	43,37 Proz.
H 3,13 -	3,55 -
N 3,37 -	3,33 -

Die Verbindung schmilzt bei 181—182,5°. Sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Benzol, unlöslich in Petroläther.

Acetylverbindung.



Um die Oxygruppe nachzuweisen, wurde zunächst versucht, mit Phenylisocyanat den entsprechenden Carbanilsäureester darzustellen. Da aber hierbei keine faßbaren Produkte entstanden, so wurde die Acetylverbindung untersucht. 3 g der Ausgangssubstanz werden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Körnchen geschmolzenen Natriumacetats wenige Minuten bis zur Entfärbung gekocht. Das Gemisch wird dann in Wasser gegossen, das unveränderte Anhydrid mit Natriumcarbonat zerstört und das gebildete Produkt, das in Form weißer Nädelchen erhalten wird, abgesaugt. Durch Kristallisation aus Alkohol läßt es sich reinigen.

Analyse:

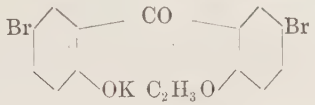
0,1405 g Substanz gaben 0,2370 g CO_2 und 0,0432 g H_2O.

0,1765 g Substanz gaben 0,1493 g AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4Br_2$:	Gefunden:
C 46,15 Proz.	46,01 Proz.
H 3,17 -	3,51 -
Br 36,22 -	36,00 -

Die Substanz schmilzt bei 105—107°. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther, etwas schwerer in Äther und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol. Durch warme Kalilauge wird die Acetylgruppe leicht abgespalten.

Konstitution des Kaliumsalzes.



Da es nicht ausgeschlossen schien, daß Wasser oder Alkohol die Konstitution des Kaliumsalzes beeinflußten, so wurde das letztere unter Ausschluß dieser Lösungsmittel dargestellt. In einem Schießrohr werden 0,21 g Kalium unter völlig trockenem Benzol geschmolzen, durch kräftiges Schütteln in Kaliumstaub verwandelt und 2 g der Verbindung hinzugefügt. Unter Wasserstoffentwicklung geht die Umwandlung in das Kaliumsalz vor sich, das in heißem Benzol leicht, in kaltem hingegen schwer löslich ist.

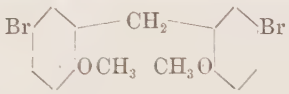
Die Behandlung desselben mit Acetylchlorid führte zu keinem neuen Reaktionsprodukte; vielmehr wurde beim Abdunsten neben unverändertem Kaliumsalz nur die freie Verbindung zurückerhalten, welch letztere wohl durch entstandene freie Salzsäure gebildet wird. Ließ man jedoch statt des Acetylchlorids Jodäthyl auf das Kaliumsalz einwirken, so entstand leicht das entsprechende Diäthoxydibrombenzophenon vom Schmelzpunkt 99°, das ja bekannt war.

Leichtigkeit der Bildung von Dibromxanthon.

Um die Leichtigkeit, mit der die Xanthonbildung vermittelst Alkali vor sich geht, zu studieren, wurde die Monäthoxyverbindung mit gewogenen Mengen Kaliumhydrat in wässeriger Lösung behandelt. Es zeigte sich, daß schon $^1/_{20}$ N.-Kalilauge die Umwandlung zu bewirken vermag. Es wurde im Minimum 1 Mol. der fein gepulverten Substanz mit 1 Mol. Kaliumhydrat in $^1/_{20}$ N.-Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach wenigen Minuten begann die Ausscheidung von Dibromxanthon.

Denselben Effekt erreicht man beim Behandeln des Produktes mit Ammoniak oder Chlorzinkammoniak, doch ist es hierbei nötig, höhere Temperaturen (120°) anzuwenden.

2.2'-Methoxy-5.5'-dibromdiphenylmethan.



Man löst 50 g (2 Mol.) p-Bromanisol (nach der von Michaelis[1]) für p-Bromphenetol angegebenen Methode dargestellt) in 400 ccm 92 proz. Schwefelsäure und läßt zu dem auf — 10 gekühlten Gemisch 20 g 20 proz. Formaldehydlösung (1 Mol.) langsam hinzufließen. Bereits die ersten Tropfen sollen einen weißen Niederschlag hervorrufen; andernfalls ist die Säure zu konzentriert, wodurch die Ausbeute beeinträchtigt wird. Auch ein genaues Einhalten der Temperatur, die 0° nicht übersteigen soll, ist zum Gelingen der Reaktion notwendig.

[1] B. 27, S. 244.

Ist alles eingetragen, so bildet das Gemisch einen rosa gefärbten dicken Brei, der nach 1 stündigem Stehen in der Kältemischung auf Eis gegossen wird. Man erhält so einen feinpulverigen schneeweißen Niederschlag, der nach dem Absaugen und Trocknen aus sehr viel siedendem Alkohol umgelöst wird, aus dem die Verbindung in langen farblosen Prismen herauskommt.

Die Ausbeute beträgt 43 g an reinem Produkt. Verwendet man stärkere Schwefelsäure, als angegeben, wie dies bei vielen anderen Kondensationen, z. B. beim p-Bromphenetol erforderlich ist, so erhält man beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Eis statt des pulverigen Niederschlages zähe klebrige Massen, die nur zu einem kleinen Teil aus dem gesuchten Produkt bestehen.

Analyse:

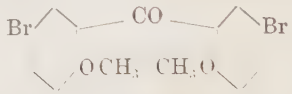
I. 0,1101 g Substanz gaben 0,1083 g AgBr.
II. 0,1386 g Substanz gaben 0,2379 g CO_2 und 0,0475 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2Br_2$:		Gefunden:	
C_{15}	46,63 Proz.	46,81	Proz.
H_{14}	3,62 -	3,84	-
Br_2	41,45 -	41,73	-

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 107 bis 108°. Sie ist fast unlöslich in Petroläther, sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, Eisessig und den meisten übrigen Lösungsmitteln.

Eine Verseifung dieser Verbindung unter Bildung des entsprechenden Dibromdioxydiphenylmethans resp. Dibromxanthens gelang weder durch konzentrierte Salzsäure noch durch Aluminiumchlorid. Zum größten Teil bleibt der Körper unangegriffen, ein kleiner Teil wird völlig zerstört.

2.2-Dimethoxy-5.5-Dibrombenzophenon.



10 g des soeben beschriebenen Diphenylmethans werden in 50 ccm siedendem Eisessig suspendiert und eine konzentrierte wässerige Auflösung von Chromsäureanhydrid in kleinen Portionen hinzugefügt. Die Reaktion tritt sofort unter heftigem Aufkochen des Eisessigs und Reduktion der Chromsäure ein. Um sie zu beendigen, kocht man noch 10 Stunden am Rückflußkühler. Beim Erkalten erhält man die neue Verbindung in feinen, schwach gefärbten Nädelchen. Um die Abscheidung zu vervollständigen, fügt man Wasser bis zur Trübung hinzu und läßt noch einige Zeit stehen.

Das Rohprodukt, dessen Menge 7—8 g beträgt, läßt sich durch Kristallisieren aus Alkohol oder Eisessig leicht reinigen. Je nach der Wahl des Lösungsmittels erhält man die Verbindung in langen Nadeln oder in dicken Schuppen.

Analyse:

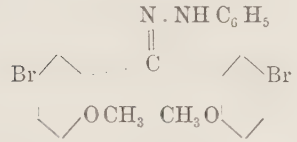
I. 0,1099 g Substanz gaben 0,1822 g CO_2 und 0,0294 g H_2O.

II. 0,1133 g Substanz gaben 0,1057 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{12}Br_2O_3$:		Gefunden:
C_{15}	45 Proz.	45,1 Proz.
H_{12}	3 -	2,99 -
Br_2	40 -	39,71 -

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 122°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigäther, Äther, schwerer in Alkohol und Eisessig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung mit rotgelber Farbe aufgenommen.

Phenylhydrazon.



2 g Keton werden in absolutem Alkohol gelöst, 1 g Phenylhydrazin in 2 ccm 50 proz. Essigsäure hinzugegeben und erwärmt. Das Hydrazon scheidet sich schon nach kurzer Zeit in gelblichen Nadeln aus. Zur Reinigung wird es in Essigäther gelöst und kristallisiert dann in glänzenden kaum gefärbten Prismen.

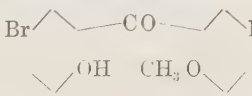
Analyse:

0,1329 g Substanz gaben 6,57 ccm N bei 14,5° und 764,4 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2Br_2N_2$:	Gefunden:
N_2 5,72 Proz.	5,90 Proz.

Das Hydrazon schmilzt bei 176°. Es ist ziemlich leicht löslich in Essigäther und Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Alkohol.

2-Oxy-2′-methoxy-5.5′-dibrombenzophenon.



1. Mit konzentrierter Salzsäure.

2 g Keton werden mit 8 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gewicht) im Rohr 5 Stunden auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein rotgelbes Öl, erstarrt nach einiger Zeit zu einer hellgelben bröckligen Masse, die aus viel siedendem Alkohol in prachtvollen tiefgelben Nadeln kristallisiert. Die Menge derselben beträgt ca. 1 g.

Analyse:

I. 0,1334 g Substanz gaben 0,2128g CO_2 und 0,0330 g H_2O.

II. 0,1088 g Substanz gaben 0,1060 g Ag Br.

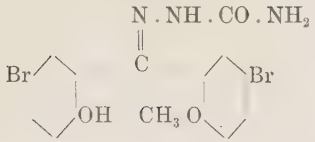
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3Br_2$:		Gefunden:
C_{14}	43,52 Proz.	43,51 Proz.
H_{10}	2,58 -	2,77 -
Br_2	41,45 -	41,50 -

Die Verbindung schmilzt bei 158,5°. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol und Petroläther, leichter in Äther, heißem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol und Essigester. Mit verdünnt alkoholischer Kalilauge entsteht ein kristallinisches, intensiv gelb gefärbtes Kaliumsalz, das ebenso leicht wie das der entsprechenden Äthoxyverbindung in Dibromxanthon übergeht.

2. Mit Aluminiumchlorid.

5 g Keton werden mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid innig verrieben und im Metall- oder Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 110° beginnt die Masse zu erweichen, und die Reaktion tritt unter Entwicklung von Methylchlorid ein. Man steigert die Temperatur langsam auf 145° und unterbricht den Versuch, wenn der Inhalt des Gefäßes eine trockne zerreibliche Masse bildet. Sie wird fein gepulvert und durch ein Gemisch von Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt. Hierbei bildet sich eine zusammenhängende Masse, die mit Wasser gut durchgeknetet und dann in Alkohol gelöst wird. Man erhält so den eben beschriebenen Körper vom Schmelzpunkt 158,5 in einer Ausbeute von 2,6 g.

Semicarbazon.



1,5 g der oben beschriebenen Verbindung werden in 70 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,8 g salzsaurem Semicarbazid in Methylalkohol am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit beobachtet man eine Entfärbung, wodurch sich eine Reaktion zu erkennen gibt. Um sie zu vervollständigen, wird die Lösung noch mehrere Stunden gekocht, auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt und der feinpulverige Niederschlag aus viel Methylalkohol umgelöst. Das Semicarbazon bildet fast farblose lanzettförmige Nadeln.

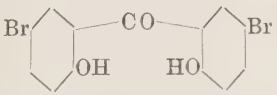
Analyse:

0,1159 g Substanz gaben 9 ccm N bei 15° und 762 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3Br_2N_3$:	Gefunden:
N_3 9,48 Proz.	9,34 Proz.

Die Substanz schmilzt bei 226° und ist sehr schwer löslich in Methylalkohol, leichter in Essigäther.

2.2′-Dioxy-5.5′-dibrombenzophenon.



Dampft man die Mutterlauge des vermittelst Aluminiumchlorids erhaltenen Verseifungsproduktes stark ein, so scheiden sich besonders beim Reiben mit dem Glasstabe reichlich gelbe Kristallmassen ab, die auf Ton getrocknet und am besten aus Petrol-

äther umkristallisiert werden. Man erhält so ein leuchtend gelbes sandiges Pulver vom Schmelzpunkt 130°, welcher bei wiederholtem Umlösen des Produktes schließlich auf 138,5° steigt. In diesem völlig reinen Zustande kristallisiert die Verbindung in gelben Blättchen, die in dünner Schicht farblos erscheinen.

Analyse:

I. 0,1153 g Substanz gaben 0,1779 g CO_2 und 0,0244 g H_2O.

II. 0,1178 g Substanz gaben 0,1186 g Ag Br.

Berechnet für $C_{13}H_8O_3Br_2$:		Gefunden:
C_{13}	41,93 Proz.	42,08 Proz.
H_8	2,15 -	2,37 -
Br_2	42,90 -	43,01 -

In reicherer Ausbeute erhält man das Dioxydibrombenzophenon, wenn man bei der Verseifung mit Aluminiumchlorid die Temperatur bis 185° steigert und kurze Zeit auf dieser Höhe hält. Bei dieser Temperatur wirkt nämlich das Aluminiumchlorid auf den zunächst gebildeten Monomethyläther unter Bildung der Dioxyverbindung ein. Aus 10 g Dimethoxydibrombenzophenon erhält man so ca. 0,5 g Monoäther und 5 g Dioxydibrombenzophenon. Dieses ist sehr leicht löslich in Äther, Essigäther, Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Petroläther. Von konzentrierter Schwefelsäure und wässerigem Alkali wird es mit gelber Farbe aufgenommen.

Verhalten des Dioxydibrombenzophenons gegen Diazomethan.

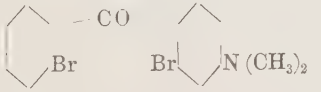
0,5 g der Verbindung werden in Äther gelöst und ca. 4 Mol. Diazomethan in ätherischer Lösung zugegeben. Nach dem Abdampfen und Umkristalli-

sieren gewinnt man gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 156°, die mit Alkali erhitzt in Dibromxanthon vom Schmelzpunkt 213° übergehen. Mithin läßt sich auch bei einem Überschuß von Diazomethan nur eine Phenolgruppe verätherm. Im Gegensatz zum Monoäther, der leicht unter Alkoholabspaltung in Dibromxanthon übergeht, konnte die Umwandlung der Dioxyverbindung in Dibromxanthon nicht bewirkt werden. Konzentrierte Schwefelsäure bei 110° verändert die Verbindung vollständig, wahrscheinlich unter Bildung von Sulfosäure, dagegen wirkt Zinntetrachlorid bei 120° und konzentrierter Alkali garnicht ein. Auch mit Phosphorpentoxyd und Chlorzink wurde das erwünschte Resultat nicht erreicht.

II. Abschnitt.

Synthesen in der Diphenylmethan- und Xanthonreihe.

2.2'-Dibrom-4'-dimethylamidobenzophenon.



4 g o-Brombenzoylchlorid werden mit 3 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Unter Salzsäureentwicklung und Erwärmung bildet sich eine Doppelverbindung, die beim Erkalten erstarrt.

Nun werden 4 g m-Bromdimethylanilin (dargestellt nach den Angaben von Wurster und Scheibe[1]) in kleinen Portionen hinzugefügt, wobei sich die Masse unter starker Erwärmung (bis 180°) tief rot färbt.

[1]) Berichte 12, 1818.

Ist alles eingetragen, so läßt man erkalten und übergießt das Gemenge mit konzentrierter Salzsäure, wodurch die Doppelverbindung zersetzt und in eine weiß bis rotgelb gefärbte Masse verwandelt wird. Nach beendigter Umsetzung gießt man das Ganze in viel Wasser, wäscht die ausgeschiedenen zähen Massen gut aus und löst sie in überschüssigem warmen Methylalkohol. Die Lösung scheidet nach längerem Stehen eine gelb gefärbte Kristallmasse ab, die auf Ton getrocknet wird. Ihre Menge ist sehr wechselnd, sie beträgt 5—30 Proz. der Theorie, je nach der Beschaffenheit des Aluminiumchlorids. Im Durchschnitt wurde aus den angegebenen Mengen 1 g erhalten. Zur Reinigung wird das Produkt aus Alkohol umkristallisiert und so in gut ausgebildeten, schwach gefärbten Kristallen erhalten, welche im auffallenden Licht lebhaftes Farbenspiel zeigen.

Analyse:

I. 0,1647 g Substanz gaben 0,2853 g CO_2 und 0,0483 g H_2O.

II. 0,1571 g Substanz gaben 0,1537 g Ag Br.

III. 0,1881 g Substanz gaben 6,82 ccm N bei 18° und 762 mm Druck.

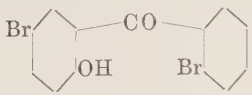
Berechnet für $C_{15}H_{13}ONBr_2$:		Gefunden:
C_{15}	46,97 Proz.	47,25 Proz.
H_{13}	3,39 -	3,21 -
Br_2	41,77 -	41,62 -
N	3,92 -	4,20 -

Die Verbindung schmilzt bei 106—107°. Sie ist sehr schwer löslich in Petroläther, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Infolge der Anwesenheit der beiden Bromatome ist der basische Charakter der Amidogruppe sehr

abgeschwächt. In konzentrierter Salzsäure löst sich die Verbindung nur spärlich und fällt beim Verdünnen mit Wasser zum Teil wieder aus. Die beiden Bromatome scheinen, wie erwartet, in Ortho-Stellung zur Ketogruppe zu stehen, da das Halogen sich sehr leicht abspalten läßt. Sowohl bei der Einwirkung von Kaliumstaub auf die in Toluol gelöste Verbindung, von Kalilauge und Ammoniak im Rohr von Kupfer bei 320°, von Natriumamalgam und Natrium in Alkohol, konnte die Abspaltung reichlicher Mengen Brom nachgewiesen werden, ohne daß es jedoch gelang, eine einheitliche, bromfreie Substanz zu isolieren. In allen Fällen trat starke Verharzung ein, und nur bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol resultierte ein farbloses Öl, das jedoch nicht erstarrte und wohl aus einem Gemisch verschiedener Produkte bestand, deren Trennung wegen der geringen Menge aussichtslos erschien. Gleichfalls ein negatives Resultat ergaben die Versuche, ein Oxim oder Phenylhydrazon des Körpers darzustellen. Man muß daher annehmen, daß, infolge der Besetzung der beiden o-Kohlenstoffatome, wie es häufig der Fall ist, der Ersatz des Ketosauerstoffs durch die genannten Gruppen nicht möglich ist.

Kondensation
von o-Brombenzoylchlorid mit p-Bromanisol.
2-Brom-2′-oxy-5′-brombenzophenon.



10 g o-Brombenzoylchlorid und 10 g p-Bromanisol werden in der Kälte mit 6 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Es tritt eine heftige

Salzsäureentwicklung ein, und die Masse erwärmt sich. Sobald die erste Einwirkung aufgehört hat, beendigt man die Reaktion auf dem Wasserbade und läßt dann erkalten. Das Gemisch ist in eine lockere gelbe Masse verwandelt, die sich mit dem Pistill leicht zerdrücken läßt. Man zersetzt die Doppelverbindung mit Eis und Salzsäure und gewinnt so eine hellgelbe noch etwas zähe Masse, die jedoch nach längerem Behandeln mit reinem Wasser fest wird. Ihre Menge beträgt ca. 16 g. Durch Umlösen aus Methylalkohol erhält man daraus 8—9 g einer Verbindung, die in langen gelb gefärbten Nadeln kristallisiert.

Analyse:

I. 0,1439 g Substanz gaben 0,2312 g CO_2 und 0,0310 g H_2O.

II. 0,1808 g Substanz gaben 0,1904 g Ag Br.

Berechnet für $C_{13}H_8O_2Br_2$:		Gefunden:
C_{13}	43,54 Proz.	43,81 Proz.
H_8	2,24 -	2,41 -
Br_2	44,94 -	44,82 -

Nach den Ergebnissen der Analyse ist die Verbindung nicht der erwartete Methyläther, sondern die freie Oxyverbindung. Somit ist bei der Kondensation gleichzeitig eine Verseifung eingetreten.

Die Substanz schmilzt bei 109—110°. Sie löst sich leicht in Essigäther, Chloroform, Benzol und Äther, ziemlich leicht in Aceton, schwer in Eisessig und Alkohol. Sie ist unlöslich in Petroläther.

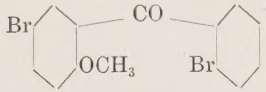
100 Volumenteile Methylalkohol lösen bei 0° 1 g der Verbindung.

Von konzentrierter Schwefelsäure und wässerigem Alkali wird die Verbindung mit gelber Farbe gelöst.

Ihr Kaliumsalz wird in schönen gelben Schuppen erhalten, wenn man die konzentrierte heiße alkoholi-

sche Lösung mit einigen Tropfen 33 proz. Kalilauge versetzt und dann das gleiche Volumen Wasser hinzufügt. Ähnlich wie beim Dibromdimethylamidobenzophenon gelang auch bei dieser Verbindung die Darstellung eines Phenylhydrazons nicht.

Darstellung des Methyläthers.



2 g der Verbindung werden in Alkohol gelöst und mit 1 ccm 25 proz. methylalkoholischer Kalilauge und 1 g Jodmethyl 5 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Man engt dann die Lösung ein und trennt den gebildeten Äther vom unveränderten Ausgangsmaterial durch Behandeln mit wässerig alkoholischer Kalilauge, wobei ersterer ölig zurückbleibt. Beim Verreiben mit wenig Methylalkohol erstarrt er alsbald und kann durch Kristallisation aus Petroläther gereinigt werden.

Analyse:

I. 0,1221 g Substanz gaben 0,2042 g CO_2 und 0,0274 g H_2O.

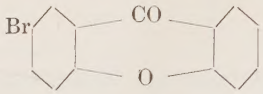
II. 0,1381 g Substanz gaben 0,1400 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2Br_2$:		Gefunden:
C_{14}	45,4 Proz.	45,6 Proz.
H_{10}	2,7 -	3,01 -
Br_2	43,12 -	43,14 -

Die Verbindung bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 63—64°. Sie ist ziemlich schwer in Petroläther, leicht in Alkohol und Benzol löslich. Dieselbe Substanz findet sich in geringer Menge in der Mutterlauge des vorher beschriebenen Produktes

vor. Sie kann durch Eindampfen derselben und Auskochen des Rückstandes mit Petroläther isoliert werden.

5-Bromxanthon.



2 g Dibromoxybenzophenon werden mit 2 ccm 25 prozentiger methylalkoholischer Kalilauge im Rohr mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Rohr mit langen weißen Nadeln erfüllt, die aus sehr viel Alkohol umgelöst werden.

Analyse:

I. 0,1876 g Substanz gaben 0,3909 g CO_2 und 0,0426 g H_2O.

II. 0,1632 g Substanz gaben 0,1113 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_7O_2Br$:		Gefunden:
C_{13}	56,73 Proz.	56,83 Proz.
H_7	2,54 -	2,55 -
Br	29,09 -	29,12 -

Das 5-Bromxanthon schmilzt bei 151—152°. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich. 100 ccm Alkohol von 15° lösen etwa 0,6 g der Verbindung. Etwas leichter wird es von Äther, Petroläther und Benzol, ziemlich leicht von Essigäther, Chloroform und Aceton aufgenommen.

Die Xanthonbildung unter Abspaltung von Bromwasserstoff geht recht leicht vor sich. Schon längeres Erwärmen der Verbindung mit Alkali auf dem Wasserbade genügt, um die Reaktion zu bewirken — genau wie bei dem oben beschriebenen sauren Äther des Dibromdioxybenzophenons.

Kondensation von o-Brombenzoylchlorid mit Veratrol.

Ein Gemisch von 10 g Veratrol und 10 g o-Brombenzoylchlorid wird nach und nach mit 6 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Es entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff, und das Gemenge färbt sich rotbraun. Ist alles eingetragen, so erwärmt man bis zur Beendigung der Salzsäureentwickelung auf dem Wasserbade und läßt dann erkalten. Um die gebildete Verbindung zu isolieren, zersetzt man die Masse mit Wasser und wäscht mit verdünnter Salzsäure gut nach. Man erhält so ein grün gefärbtes Reaktionsprodukt, das beim Verreiben mit Alkohol weiß und feinpulverig wird und sich gut filtrieren läßt. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus Benzol umkristallisiert, woraus sie in dicken farblosen Plättchen erhalten wird.

Analyse:

I. 0,1313 g Substanz gaben 0,2706 g CO_2 und 0,0306 g H_2O.

II. 0,1516 g Substanz gaben 0,0878 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3Br$:		Gefunden:
C_{15}	55,9 Proz.	56,2 Proz.
H_{13}	4,35 -	4,51 -
Br	24,84 -	24,65 -

Das Produkt schmilzt bei 154—155°. Es ist leicht löslich in Chloroform, Essigäther und Aceton, mäßig leicht in Eisessig, schwer in kaltem, leicht in warmem Benzol, sehr schwer in Alkohol.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung mit gelber Farbe aufgenommen, in Alkali ist sie unlöslich. Durch rauchende Salzsäure von 150° wird die Verbindung verseift und gibt weiße, in Wasser lösliche Nadeln, die sich in Alkali mit gelber Farbe lösen.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Fischer sage ich an dieser Stelle meinen Dank für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, desgleichen Herrn Prof. Dr. O. Diels, dem ich sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit als auch für die wohlwollende Unterstützung bei derselben verpflichtet bin.

Lebenslauf.

Ich wurde am 15. Dezember 1884 als Sohn evangelischer Eltern, des Kaufmanns Arthur A. Rosenmund und seiner Gemahlin Maria, geb. Dubrau, zu Berlin geboren.

Vom sechsten bis neunten Lebensjahre besuchte ich die Vorschule in der Kochstraße und trat dann in die Sexta des Königlichen Friedrich-Wilhelms-Gymnasiums ein. Nachdem ich hier mein Abiturientenexamen Ostern 1903 bestanden hatte, ließ ich mich im April desselben Jahres bei der Universität Berlin immatrikulieren, um Naturwissenschaften, vornehmlich Chemie, zu studieren.

Während meiner Studienzeit habe ich im I. Chemischen Institut der Universität gearbeitet. Die Dissertationsarbeit begann ich im Januar 1905 und bestand am 5. Juli 1906 die Promotionsprüfung.